

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 24 日 (24.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/06400 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/00, B32B 27/36, C08J 5/00, 5/18, D01F 6/84
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06125
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 16 日 (16.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-215727 2000 年 7 月 17 日 (17.07.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区麹町三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (74) 代理人: 苗村新一 (NAEMURA, Shinichi); 〒221-0056 神奈川県横浜市神奈川区金港町5番地ノ36 東興ビル 5階 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, NL).
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): カセ村知之
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LACTIC ACID-BASE RESIN COMPOSITIONS AND MOLDED ARTICLES MADE THEREOF

(54) 発明の名称: 乳酸系樹脂組成物とそれよりなる成形体

(57) Abstract: Lactic acid-base resin compositions comprising a mixture (A) of polylactic acid (a1) with an aliphatic polyester (a2) and an aliphatic block copolyester (B) having a polylactic acid segment with an aliphatic polyester segment, wherein (1) the above aliphatic block copolyester (B) contains from 20 to 80% by weight of the lactic acid component in terms of monomers; (2) the above aliphatic block copolyester (B) has a weight-average molecular weight of from 1,000 up to 60,000; and (3) the weight-average molecular weight of the polylactic acid segment is from 500 to 55,000 and the weight-average molecular weight of the aliphatic polyester segment is from 500 to 55,000.

(57) 要約:

本発明は、ポリ乳酸 (a1) と脂肪族ポリエステル (a2) との混合物 (A) とポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族ブロックコポリエステル (B) との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であって、該脂肪族ブロックコポリエステル (B) が、(1) モノマー換算で乳酸成分 20~80 wt % を含み、(2) 重量平均分子量が 1000~60000 未満であり、(3) ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が 500~55000 であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が 500~55000 である、乳酸系樹脂組成物を提供する。

WO 02/06400 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

乳酸系樹脂組成物とそれよりなる成形体

5 技術分野

本発明は、乳酸系樹脂組成物及びその成形加工品に関する。さらに詳しくは、成形性、柔軟性、安全性に優れ、更には使用後には、自然界にて容易に分解する乳酸系樹脂組成物及びその成形加工品に関する。

10 背景技術

一般的に、柔軟性、耐熱性、耐水性に優れている樹脂としてポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂が挙げられ、ゴミ袋、包装袋等に使用されている。しかしながら、これらの樹脂は使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、
15 自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ、海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。

これに対し、熱可塑性樹脂で生分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸等のポリヒドロキシカルボン酸、及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導される脂肪族ポリエステル等が開発されている。
20

これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から1年以内に100%生分解し、又は、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅する。さらに、分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。
25

特にポリ乳酸は、近年、原料のL-乳酸が発酵法により大量且つ安価に製造されるようになってきたことや、堆肥中での分解速度が速く、カビに対する抵抗性、食品に対する耐着臭性や耐着色性等、優れた特徴を

有することより、その利用分野の拡大が期待されている。

しかしながら、ポリ乳酸は剛性が高く、フィルムや包装材等の柔軟性が要求される用途には適切な樹脂とは言い難い。

一般に、樹脂を軟質化する方法として、軟質ポリマーをブレンドする方法が知られているが、軟質の汎用樹脂、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂をポリ乳酸に混合したのでは、後述する本発明の課題である生分解性と柔軟性を有した乳酸系樹脂組成物の開発を成し得ることはできない。従って、ポリマーブレンドでポリ乳酸に柔軟性を付与できるのは軟質な生分解性樹脂に限定される。このような樹脂として、例えばポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリカプロラクトン、及びそれらのコポリマーや混合物等が挙げられ、既に特開平 8-245866 号公報、及び、特開平 9-111107 号公報に開示されている。

しかしながら、これら軟質の樹脂はポリ乳酸との相溶性はあまりなく、単に熔融混合しただけではフィルムやフィラメント等を製造するには実質上幾つかの問題がある。例えば、フィルムやフィラメント成形では、押出し機で加熱熔融混練させても十分に均一分散せず、粘度ムラを生じ、フィルムの厚薄ムラや糸径の不均一化を生じたり、更には膜切れや糸切れを起こし、安定に成形することが困難である。

また、たとえフィルムや糸が得られたとしても、その後延伸配向させ耐熱性や強度等の物性を向上させようとする場合、延伸時に切れやすく、安定に延伸できなかつたり、又十分な倍率で延伸できなく、その結果、耐熱性や強度を充分に向上させることができず、実用上使用できるフィルムや糸が得られない等の問題があった。

特開平 10-262474 号公報には、融点 150℃ 以上の結晶性ポリ乳酸 (A)、鎖状ジオールと脂肪族ジカルボン酸を主成分とし融点 140℃ 以下の脂肪族ポリエステル (B)、及び前記ポリ乳酸 (A) と前

- 記脂肪族ポリエステル（B）とのブロック共重合物（C）の混合物と繊維からなる農業用シートが開示されている。そして、この混合物は、ポリ乳酸と鎖状ジオールと脂肪族ジカルボン酸との脂肪族ポリエステルの単なる混合物と比較して、流動性や成形性が改善されることが記載されている。しかしながら、その具体的な実施例の記載はなく、特に、ブロック共重合物（C）の分子量については、その他の実施例の記載から、十数万であることが推測される。しかしながら、このように大きい分子量を持つブロック重合物を用いた場合、後述の比較例から明らかなように、流動性や成形性が改善されとの効果が十分発現しない。
- 10 このように、ポリ乳酸に軟質の生分解性樹脂をブレンドしただけでは、柔軟性を付与したフィルムやフィラメント等の成形体を実質上安定に生産性良く得ることはできず、更には延伸配向結晶化によって耐熱性や強度などの物性を向上させるには、従来の技術によったのでは実質上なし得ないのが実情であった。
- 15 本発明においては、1）ポリ乳酸と軟質の生分解性樹脂とを効率良く分散せしめる技術、2）柔軟な乳酸系樹脂組成物の開発、及び3）柔軟な乳酸系樹脂組成物から得られるフィルムやフィラメント等の成形体、4）更にはポリ乳酸から強度や耐熱性、柔軟性などの実用物性を高く且つ効率よく付与せしめる成形体の製造技術の開発、を課題とした。

20

発明の開示

- 本発明者等は、本発明の課題を解決するため、ポリ乳酸と軟質の生分解性樹脂との相溶性を向上すべく化合物を設計探索した結果、少量で実質上十分な相溶化効果を有し、上記課題を満足する化合物を見出し本発明を完成するに至った。
- 25

すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔12〕に記載した事項により特定される。

〔1〕ポリ乳酸（a1）と脂肪族ポリエステル（a2）との混合物

(A) とポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族ブロックコポリエステル (B) との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であつて、該脂肪族ブロックコポリエステル (B) が、以下の

(1) ~ (3) のすべての条件を満たすものであることを特徴とする乳酸系樹脂組成物。

(1) モノマー換算で乳酸成分 20 ~ 80 wt % を含むこと

(2) 重量平均分子量が 1000 ~ 60000 未満であること

(3) ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が 500 ~ 55000 であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が 500 ~ 55000 であること

[2] 混合物 (A) と脂肪族ブロックコポリエステル (B) の組成比が、混合物 (A) 100 重量部を基準として、脂肪族ブロックコポリエステル (B) が 0.05 ~ 10 重量部である、[1] 記載の乳酸系樹脂組成物。

[3] 脂肪族ポリエステル (a2) が、JIS K6732 の試験方法で測定した弾性率が 250 MPa 以下である [1] 又は [2] 記載の乳酸系樹脂組成物。

[4] ポリ乳酸 (a1) と脂肪族ポリエステル (a2) との混合物

(A) 混合比が、ポリ乳酸 (a1) 20 ~ 80 重量部に対して、脂肪族ポリエステル (a2) 80 ~ 20 重量部である [1] 乃至 [3] のいずれかに記載の乳酸系樹脂組成物。

[5] 脂肪族ポリエステル (a2) がポリブチレンサクシネート及び／又はポリカプロラクトンである [1] 乃至 [4] のいずれかに記載の乳酸系樹脂組成物。

[6] [1] 乃至 [5] のいずれかに記載した乳酸系樹脂組成物からなる成形品。

[7] 成形品が、少なくとも一軸方向に 1.1 ~ 1.5 倍延伸してなる

[6] 記載の成形品。

〔８〕成形品が、フィルム又はシートである〔６〕又は〔７〕記載の成形品。

〔９〕成形品が、テープヤーンである〔６〕又は〔７〕記載の成形品。

〔１０〕成形品が、モノフィラメント又はマルチフィラメントである

５ 〔６〕又は〔７〕記載の成形品。

〔１１〕成形品が、不織布である〔６〕又は〔７〕記載の成形品。

〔１２〕ポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族ブロックコポリエステル（Ｂ）を、ポリ乳酸（ａ１）と脂肪族ポリエステル（ａ２）との混合物（Ａ）の相溶化剤として使用する方法であって、脂肪族ブロックコポリエステル（Ｂ）との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であって、該脂肪族ブロックコポリエステル（Ｂ）が、以下の（１）～（３）のすべての条件を満たすものであることを特徴とする前記方法。

- （１）モノマー換算で乳酸成分２０～８０ｗｔ％を含むこと
- １５ （２）重量平均分子量が１０００～６００００未満であること
- （３）ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が５００～５５０００であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が５００～５５０００であること

２０ 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、ポリ乳酸（ａ１）と他の脂肪族ポリエステル（ａ２）との混合物（Ａ）は、ポリ乳酸（ａ１）２０～８０重量部と他の脂肪族ポリエステル（ａ２）８０～２０重量部からなる。

２５ 〔ポリ乳酸（ａ１）〕

本発明においてポリ乳酸の原料として用いられる乳酸としては、Ｌ－乳酸、Ｄ－乳酸、ＤＬ－乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状２量体であるラクタイドを挙げることができる。

本発明において使用されるポリ乳酸の製造方法の具体例としては、例えば、

- 1) 乳酸を原料として、直接脱水重縮合する方法（例えば、USP 5, 310, 865号に示されている製造方法）、
 - 5 2) 乳酸の環状二量体（ラクタイド）を熔融重合する開環重合法（例えば、米国特許2, 758, 987号に開示されている製造方法）、
 - 3) 乳酸を触媒の存在下、脱水重縮合反応を行うことによりポリエステル重合体を製造するに際し、少なくとも一部の工程で、固相重合を行う方法、
- 10 等を挙げることができるが、その製造方法には、特に限定されない。また、少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合させても良く、又ジイソシアネート化合物等のような結合剤（高分子鎖延長剤）を用いて分子
- 15 量を上げてよい。

[脂肪族ポリエステル (a 2)]

- 本発明で用いられる軟質の脂肪族ポリエステル (a 2) とは、後述する [脂肪族ヒドロキシカルボン酸]、[脂肪族二価アルコール] 及び [脂肪族二塩基酸] を種々組み合わせて製造できる生分解性を有するポリ
- 20 リマーであり、好ましくは J I S K 6 7 3 2 の試験方法で測定した弾性率が 2 5 0 0 M P a 以下であり、より好ましくは 1 ~ 1 5 0 0 M P a、更に好ましくは 5 ~ 1 0 0 0 M P a、更により好ましくは 5 ~ 7 5 0 M P a、最も好ましくは 5 ~ 5 0 0 M P a がよい。弾性率が 2 5 0 0 M P a より大きいと、ポリ乳酸と混合したときの軟質化効果が少ない。
- 25 本発明で示す好ましい軟質の脂肪族ポリエステルとしては、例えばポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、及び β -ヒドロキシ酪酸と β -ヒドロキシ吉草酸とのコポリマー、ポリ

カプロラクトン等が挙げられる。特に、ポリブチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネートアジペート、ポリカプロラクトンは、その弾性率の点で、また既に容易且つ安価に入手可能で好ましい。

また、これらの脂肪族ポリエステルは、ジイソシアネート等の結合剤
5 によってポリマー鎖が延長されたものであってもよく、また、少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合されたものでもよく、更に電子線架橋されたものでも良い。

10 脂肪族ポリエステルの製造方法としては、ポリ乳酸の製造方法と同様な方法を用いることができ、その方法には限定されない。

[脂肪族ヒドロキシカルボン酸]

本発明において軟質の脂肪族ポリエステルに使用される脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等を挙げることができ、さらに、脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状エステル、例えば、グリコール酸の2
15 量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルであるε-カプロラクトンを挙げることができる。これらは、単独で又は
20 二種以上組合せて使用することができる。

【0020】

本発明において軟質の脂肪族ポリエステルに使用される脂肪族二価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロ
25 ピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリ
コール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメ

タノール等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。

〔脂肪族二塩基酸〕

本発明において軟質の脂肪族ポリエステルに使用される脂肪族二塩基酸の具体例としては、シュウ酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、フェニルコハク酸等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。

〔ポリ乳酸（a 1）及び脂肪族ポリエステル（a 2）の分子量〕

10 ポリ乳酸（a 1）及び他の脂肪族ポリエステル（a 2）の重量平均分子量（M_w）や分子量分布は、実質的に、成形加工が可能であれば特に制限されない。本発明で使用するポリ乳酸（a 1）及び脂肪族ポリエステル（a 2）の重量平均分子量は、実質的に十分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量（M_w）で、
15 6～100万が好ましく、8～50万が更に好ましく、10～30万が最も好ましい。一般的には、重量平均分子量（M_w）が6万より小さい場合、樹脂組成物を成形加工して得られた成形体の機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が100万を越える場合、成形加工時の熔融粘度が極端に高くなり取扱い困難となったり、製造上不経済となったりする
20 場合がある。

〔脂肪族ブロックコポリエステル（B）〕

本発明において用いられる脂肪族ブロックコポリエステル（B）は、乳酸と前記〔脂肪族二塩基酸〕、〔脂肪族二価アルコール〕、〔脂肪族ヒドロキシカルボン酸〕よりなるブロックコポリマーであり、モノマー
25 換算で乳酸成分を20～80重量%含むブロックコポリマーである。

本発明に係る脂肪族ブロックコポリエステル（B）の製造方法は、例えば、前記したようなポリ乳酸の例に見られる乳酸を直接脱水縮合する方法、乳酸の環状2量体であるラクチドを開鎖重合する方法を応用する

ことにより製造でき、例えば、

1) モノマーを開環重合しポリマー化した後に、他のモノマー成分を該ポリマーに開環重合付加させる方法で、且つどちらかのモノマー成分が少なくともラクタイドである方法、

- 5 2) 直接脱水重縮合又は開環重合して得られるポリ乳酸成分と、同様な方法で得られる脂肪族ポリエステル成分を混合し、触媒及び／又は有機溶媒の存在下又は非存在下、脱水重縮合付加させる方法等が挙げられる。

より具体的には、

- 10 1) 製造例 5-1 で示すような、一旦カプロラク톤を触媒と脂肪族アルコールの存在下、開環重合し、該ポリマーを得た後、ラクタイドを装入し重合する方法（二段階開環重合）や、
2) 製造例 5-10 に示すような、一旦直接脱水重縮合して得られたポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとを混合し、触媒や有機溶媒の存在下、脱水重縮合する方法（二段階脱水重縮合）が挙げられる。

- 15 本発明において、脂肪族ブロックコポリエステル（B）の分子量及び各ブロックユニットの分子量を特定の範囲に制御する必要がある。その方法として、重合時の反応温度、時間などの反応条件を適宜変えて、重合度の進行を追跡する方法、末端停止剤を添加する方法が挙げられるが、特に、開環重合の場合は、重合速度が速く末端停止剤を添加する方法が
20 特に好ましい。

本発明で用いることのできる末端停止剤としては、水酸基やカルボキシ基を有する化合物、例えば、脂肪族アルコール類、脂肪族カルボン酸類及びその無水物、などモノ官能基を有する化合物が良い。

- 25 脂肪族アルコールとしては、例えば、炭素数 1～30 の飽和、不飽和、直鎖、分枝の脂肪族アルコールが挙げられ、メタノール、エタノール、プロパノール、i s o-プロパノール、ブタノール、i s o-ブタノール、t e r t-ブタノール、ヘブタノール、i s o-ヘブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ラウリルアルコール、パルミチルアルコー

ル、ミリスチルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。

- 脂肪族カルボン酸及びそれらの酸無水物類としては、例えば、炭素数 1～30 の飽和、不飽和、直鎖、分枝の脂肪族カルボン酸が挙げられ、
- 5 酢酸、プロパン酸、i s o -プロパン酸、ブタン酸、i s o -ブタン酸、t e r t -ブタン酸、ヘプタン酸、i s o -ヘプタン酸、ペンタン酸、オクタン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸、ベヒニン酸が挙げられる。本発明で用いる末端停止剤としては、特に、エタノール、ラウリルアルコール、パルミチルアルコール、
- 10 ミリスチルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコールが好ましく用いられる。

- 末端停止剤の添加量は、脂肪族ブロックコポリエステルを構成するモノマー単位の全モル数に対し、0.05～5モル%がよく、0.1～3モル%が好ましく、0.2～2モル%が更に好ましい。0.05モル%
- 15 より少ないと、脂肪族ブロックコポリエステルの分子量が大きくなり、その結果、相溶化効果が発揮しなくなる場合がある。逆に、5モル%より多いと、脂肪族ブロックコポリエステルの分子量が小さくなり、本発明組成物にしたときに相溶化効果が出なくなるばかりか、機械強度が低下する場合がある。

- 20 脂肪族ブロックコポリエステル (B) の分子量は特に重要で、重量平均分子量で1000～60000未満であり、好ましくは1000～50000、より好ましくは3000～40000、更に好ましくは5000～30000がよい。1000より小さいと相溶化剤としての効果がなくなる。逆に60000より大きいと、添加効果が発現しない。

- 25 又、ブロックコポリマーの必須成分である乳酸の繰返し単位は、重量平均分子量で500～55000がよく、好ましくは1500～50000、より好ましくは3000～40000、更に好ましくは5000～30000がよい。

一方他の脂肪族ポリエステル繰り返し単位は、重量平均分子量で5000～55000がよく、好ましくは1500～50000、より好ましくは3000～40000、更に好ましくは5000～30000がよい。

5 〔脂肪族ブロックコポリエステル（B）〕の添加量〕

脂肪族ブロックコポリエステル（B）の添加量は、ポリ乳酸（a1）及び他の脂肪族ポリエステル（a2）との混合物（A）100重量部に対し、0.05～10重量部の範囲である。好ましくは0.1～7重量部、より好ましくは0.2～5重量部、更に好ましくは0.3～3重量部がよい。

10

脂肪族ブロックコポリエステル（B）の添加量が0.05重量部未満だと、相溶化効果が十分でない場合がある。10重量部を超えると、脂肪族ブロックコポリエステル（B）の融点や分子量が比較的小さいため、乳酸系樹脂組成物の耐熱性が低くなったり、得られた成形体の強度が低下する場合がある。

15

本発明の脂肪族ブロックコポリエステル（B）は、ポリ乳酸（a1）と脂肪族ポリエステル（a2）を混合したとき、優れた相溶化効果を示す。例えば、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートとの混合物を単に溶解混練して得られたペレットを加熱溶融後冷却したとき、DSCによる

20

熱分析でポリブチレンサクシネート成分の結晶化による発熱ピークが認められるが、本発明の脂肪族ブロックコポリエステル（B）を混合物に添加することにより、この発熱ピークが消滅する。すなわち、本発明の脂肪族ブロックコポリエステル（B）の添加は、溶融冷却時の混合物中のポリブチレンサクシネート成分の分離再配列を抑制し、ポリブチレン

25

サクシネート成分の結晶化を遅延させることにより、優れた相溶化効果をもたらすものと考えられる。その結果、射出成形等による成形品では、ポリブチレンサクシネート成分が混合物中に効率よく分散するため、脂肪族ブロックコポリエステル（B）を比較的少量添加したときでも、得

- られた成形物はより高い伸び率を発現することができる。また、ヤーン、フィラメント不織布等の延伸配向した成形品では、脂肪族ブロックコポリエステル（B）を添加することにより、延伸前の成形体において各成分の濃度ムラや厚みムラが少なくなり、より均一でより高度の延伸が可能となり、強度の高い成形体を得られる。

〔その他の添加剤〕

- 本発明の乳酸系樹脂組成物には、目的（例えば成形性、二次加工性、分解性、引張強度、耐熱性、保存安定性、耐候性等の向上）に応じて各種添加剤（可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、難燃剤、内部離型剤、無機添加剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料、滑剤、天然物）等を添加することができる。

- 例えば、インフレーション成形、Tダイ押出成形では、フィルム、シートのブロッキング防止やすべり性を改良するために、無機添加剤や滑剤（脂肪族カルボン酸アミド類や脂肪族カルボン酸ビスアミド類等）を添加することができる。

無機添加剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、カオリナイト、カーボン、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられ、特にシリカや炭酸カルシウムが好適である。これ等は一種又は二種以上の混合物として用いることもできる。

- 又、有機添加剤としては、デンプン及びその誘導体、セルロース及びその誘導体、パルプ及びその誘導体、紙及びその誘導体、小麦粉、おから、ふすま、ヤシ殻、コーヒー糟、タンパク等が挙げられる。これ等は一種又は二種以上の混合物として用いることもできる。

〔乳酸系樹脂組成物の製造法〕

- 本発明の乳酸系樹脂組成物は、ポリ乳酸（a 1）と他の脂肪族ポリエステル（a 2）及び脂肪族ブロックコポリエステル（B）を、及び必要に応じて他の添加剤を混合混練することにより得られる。混合混練する方法に特に制限はないが、例えば、高速攪拌機または低速攪拌機などを

用いて均一混合した後、十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機で熔融混練する方法、熔融時に混合混練する方法を採用することができる。

本発明に係る乳酸系樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

[成形体及びその製造法]

本発明の乳酸系樹脂組成物は、公知公用の成形法に適用できる好適な材料であり、得られる成形体は、特に制限はないが、例えばフィルム・シート、モノフィラメント、繊維や不織布等のマルチフィラメント、射出成形体、ブロー成形体、積層体、発泡体、真空成形体などの熱成形体が挙げられる。

又、本発明の乳酸系樹脂組成物は、延伸配向結晶化させる際の成形性が良く、その際、本発明の効果が顕著に現れるので、延伸して得られるフィルム・シート、テープヤーン、延伸ブロー成形体、（モノ、マルチ）フィラメント、不織布の製造に好適である。

本発明の乳酸系樹脂組成物から得られる成形体の成形方法としては、射出成形法、ブロー成形法（射出延伸ブロー、押出し延伸ブロー、ダイレクトブロー）、バルーン法、インフレーション成形、共押出法、カレンダー法、ホットプレス法、溶媒キャスト法、（延伸）押出し成形、紙やアルミとの押出しラミネーション法、異形押出し成形、真空（圧空）成形などの熱成形、熔融紡糸（モノフィラメント、マルチフィラメント、スパンボンド法、メルトブローン法、解繊糸法など）、発泡成形法、圧縮成形法等が挙げられ、何れの方法にも適応できる。

特に、押出し成形、熔融紡糸などの延伸、配向、結晶化させる工程を含む成形法の場合、得られる成形体の強度、耐熱性、耐衝撃性、透明性等の実用強度や外観を改良させることができ、より好ましく用いられる。

本発明の乳酸系樹脂組成物から得られる成形体は、例えば、公知・公用の成形法で得られる成形体を包含し、その形状、大きさ、厚み、意匠

等に関しては何ら制限はない。

[用途の具体例]

- 本発明の乳酸系樹脂組成物を上記成形方法を用いて成形して得られる成形体は、ボトル、フィルム又はシート、中空管、積層体、真空（圧
- 5 空）成形容器、（モノ、マルチ）フィラメント、不織布、発泡体、ショッピングバッグ、紙袋、シュリンクフィルム、ゴミ袋、コンポストバッグ、弁当箱、惣菜用容器、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、化粧品・香粧品用ラップフィルム、おむつ、生理用ナプキン、医薬品用ラップフィルム、製薬用ラップフィルム、肩こりや捻挫等
- 10 に適用される外科用貼付薬用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、農薬品用ラップフィルム、温室用フィルム、肥料用袋、包装用バンド、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィルム、製版用フィルム、粘着テープ、テープ、ヤーン、育苗ポット、防水シート、土嚢用袋、建築用フィルム、雑
- 15 草防止シート、植生ネット、など食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用フィルム、農業・土木・水産分野で用いられる資材等の広範囲における材料として好適に使用し得る。

実施例

- 20 以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明の技術範囲を超えない限り、これに限定されるものではない。

製造例、実施例、比較例で示す重量平均分子量（M_w）や物性等は、以下に示す方法により測定した。

1）重量平均分子量（M_w）

- 25 ポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、カラム温度40℃、クロロホルム溶媒で測定した。

2）フィルムの強度、弾性率（柔軟性）、伸び率

J I S K 6 7 3 2に準じて求めた。本発明で示す柔軟なフィルムと

は、上記弾性率が2500MPaの範囲である。

3) ダンベル片の引張強度、伸び率、曲げ強度、曲げ弾性率

ASTM D-790に準じて、射出成形にて得られた試験片を評価した。

5 4) フィラメントの強度と伸び率

JIS L1095に準じて求めた。

5) 耐折強度

JIS P8115に準じて求めた。

6) ヘイズ

10 JIS K-6714に従い、東京電色製Haze Meterを使用して測定した。

7) 落下衝撃テスト

1000mlの容器に水を800ml充填し、雰囲気温度20℃の条件下で1.5mの高さよりコンクリート床面に落下させ、容器が破損するまでの回数を求めた。落下回数は、最大10回まで繰り返した。

製造例1 (ポリ乳酸の製造)

20 L-ラクタイド400kgおよびオクタン酸第一スズ0.04kgと、ラウリルアルコール0.12kgを、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で2時間脱気した。窒素ガスで置換した後、200℃/10mmHgで2時間加熱攪拌した。

反応終了後、下部取り出し口からポリ乳酸の熔融物を抜き出し、空冷し、ペレタイザーにてカットした。得られたポリ乳酸は、収量340kg、収率85%、重量平均分子量(Mw)13.8万であった。

製造例2 (ポリ乳酸の製造)

25 Dien-Starkトラップを設置した反応器に、90%L-乳酸100kg、錫末450gを装入し、150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル2

- 10 kg を加え、150℃/35 mmHg 共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を46 kg のモレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、130℃/17 mmHg で
- 5 20時間反応を行い、重量平均分子量 (Mw) 15.0 万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル440 kg を加え希釈した後、40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に0.5N-HCl 120 kg とエタノール120 kg を加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50 mmHg で乾燥して、ポリ乳酸
- 10 粉末61 kg (収率85%) を得た。

この粉末を押出機で熔融しペレット化し、ポリ乳酸のペレットを得た。このポリマーの重量平均分子量 (Mw) は14.7万であった。

製造例3 (ポリブチレンサクシネートの製造)

- 1, 4-ブタンジオール50.5 kg とコハク酸66.5 kg にジ
- 15 フェニルエーテル293.0 kg) 金属錫2.02 kg を加え、130℃/140 mmHg で7時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、Dean-Stark trap を取り付け、140℃/30 mmHg で8時間共沸脱水を行いその後、モレキュラシーブ3Aを40 kg 充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュ
- 20 ラーシーブ管中を通して反応器に戻るようにし、130℃/17 mmHg で49時間攪拌した。その反応マスを600リットルのクロロホルムに溶かし、4キロリットルのアセトンに加え再沈した後、HCl のイソプロピルアルコール (以下IPAと略す) 溶液 (HCl 濃度0.7 wt%) で0.5時間スラッジング、濾過した。得られたケーキをIPA
- 25 で洗浄した後、減圧下60℃で6時間乾燥し、ポリブチレンサクシネート (以下PSBと略す) を得た。このポリマーの分子量は14万で、収率92%であった。

製造例4 (ポリヒドロキシカプロン酸の製造)

乳酸のかわりに、6-ヒドロキシカプロン酸を用いた他は製造例2と同様な方法で反応を行った結果、ポリヒドロキシカプロン酸（重量平均分子量（Mw）15.0万、収率90%）を得た。

製造例5（脂肪族ブロックコポリエステル（B）の製造）

- 5 製造例5-1（ポリカプロラクトンとポリ乳酸のブロックコポリマーの製造）

1 リッターのオートクレーブ中に、カプロラクトン80g、エタノール1.6g、ラウリン酸錫(II価)0.56gを装入し、窒素で反応機内を十分置換した後、温度90～100℃で8時間加熱し、重量平均分子
10 量（Mw）が0.8万のポリカプロラクトン（PCL）を得た。

これに、ラクタイド101g、ラウリン酸錫（II価）0.56g、トルエン20gをオートクレーブに装入した後、反応系内を窒素置換し温度100～110℃で更に8時間加熱した。この時反応機中の反応マスは、次第に固化しブロック状となった。

- 15 反応終了冷却後、反応マスにクロロホルム400mlを加え溶解し、攪拌されているメタノール4リットル中に滴下し、ポリマーを析出させ、これを濾別しヘキサンで洗浄後乾燥した。

得られたポリマーは、ポリカプロラクトン（PCL）とポリ乳酸（PLA）とのブロックコポリマーで、重量平均分子量が2.3万、収率は
20 92%であった。このブロックコポリマーの示差走査熱分析（DSC分析）は、PCLセグメントとPLAセグメント由来の融点を示していた。

製造例5-2（カプロラクトンと乳酸とのランダムポリマーの製造）

- 各原料を一括に仕込んだ他は、製造例5-1と同様にして行った結果、カプロラクトンと乳酸とのランダムコポリマーを得た。収率が87%、
25 重量平均分子量は2.5万であった。又、このポリマーのDSC分析は、PCLブロックとPLAブロック由来の融点は認められなかった。

製造例5-3～5-8

エタノール（EtOH）、ラクタイド（LTD）の量を変えた他は、

製造例 5-1 と同様にして行った結果を表-1 に示す。

表-1

製造例 No.	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8
CL量 (g)	80	80	80	80	80	80
EtOH量 (g)	1.6	0.8	1.2	0.4	1.6	0.2
PCLのMw (万)	0.6	1.8	1.4	3.1	0.8	7.4
LTD量 (g)	100	100	100	101	300	100
ブロックコポリマーのMw (万)	2.5	4.2	3.3	7.7	8.5	16.8

製造例 5-9 (ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのブロックコポリマー) の製造

- 5 1, 4-ブタンジオール 50.5 g とコハク酸 66.5 g にジフェニルエーテル 293.0 g、金属錫 2.02 g を加え、130℃/140 mmHg で 7 時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。重量平均分子量は 1 万であった。

- 10 得られたポリブチレンサクシネートの反応マスに、製造例 2 と同様な方法で得られたポリ乳酸 50.0 g (重量平均分子量は 0.86 万)、金属錫 0.7 g を混合し、再び 130℃/17 mmHg で 8 時間脱水縮合反応を行った。反応終了後、製造例 2 と同様に後処理を行い、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのブロックコポリマー 89.7 g を得た。このブロックコポリマーの重量平均分子量は 2.2 万であった。

- 15 製造例 5-10 (ポリヒドロキシカプロン酸とポリ乳酸とのブロックコポリマーの製造)

- 20 Di en-S t a r k トラップを設置した反応器に、90% L-乳酸 100 g、錫末 450 mg を装入し、150℃/35 mmHg で 3 時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃/30 mmHg でさらに 2 時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル 210 g を加え、150℃/35 mmHg/4 Hr 共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。反応マス中のポリ乳酸の重量平均分子量は 0.75 万であった。

一方、90% L-乳酸の代わりに6-ヒドロキシカルボン酸100 gを用いて同様の方法でオリゴマー化、更に共沸脱水反応を行った結果、ポリヒドロキシカプロン酸の反応マス、重量平均分子量は1.2万を得た。

- 5 ポリ乳酸の反応マス150 gをポリヒドロキシカプロン酸の反応マス150 gの反応器に装入し、再び150℃/35 mmHg/4 Hr 共沸脱水反応を行った。反応マス中のポリ乳酸とポリヒドロキシカプロン酸とのブロックコポリマーを得た。重量平均分子量は2.7万であった。

- 10 この溶液に脱水したジフェニルエーテル440 gを加え希釈した後、40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に0.5 N-HCl 1120 gとエタノール120 gを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50 mmHgで乾燥して、ポリヒドロキシカプロン酸とのブロックコポリマーを得た。

実施例1-1

- 15 製造例1で得られたポリ乳酸140 kgと製造例3で得られたポリブチレンサクシネート60 kg、及び製造例5-1で得られたポリ乳酸とポリカプロラクトンとのブロックコポリエステル1 kgをヘンシェルミキサーにて混合後、二軸押出機にてシリンダー設定温度180~210℃の条件にてペレット化した。このペレットを80℃で10時間乾燥
- 20 した後、65 mmの紡糸機（ダイス径40 mm、ノズル孔数90）を用い、温度200~220℃で紡糸成形し未延伸糸を得た後、温度70~80℃の第1水槽、90~100℃の第2水槽中で延伸（トータル延伸倍率：7.2倍）した後、100~120℃の雰囲気下を通じ熱処理した。

- 25 紡糸性は安定で良好であった。得られた糸は、糸太さが500 d、強度が4.78±0.15 g/d、伸び率が22±3%であった。結果を表-2（表2）に示す。

実施例1-2~1-6

実施例 1-1 で用いた製造例 5-1 で得られたポリ乳酸とポリカプロラクトンとのブロックコポリエステルの代わりに、他の製造条件で製造したブロックコポリエステルを用いた他は、実施例 1-1 と同様な方法で行った。紡糸性、延伸倍率、得られた糸の物性を表-2 に示す。

表-2

実施例 No.		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
乳酸系樹脂組成物	ポリ乳酸(a1) :種類 :量(kg)	製造例 1 140	製造例 2 120	製造例 2 140	製造例 2 120	製造例 1 140	製造例 1 140
	脂肪族ポリエステル(a2) :種類 :量(kg)	製造例 3 60	製造例 3 80	製造例 4 60	製造例 4 60	製造例 3 60	製造例 4 60
	脂肪族ブロックコポリエステル(B) :種類 :量(kg)	5-1 1.0	5-3 1.5	5-4 2.0	5-5 1.0	5-9 2.0	5-10 1.5
	紡糸性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
延伸条件	延伸倍率	7.2	7.6	7.5	8.0	7.2	7.5
糸物性	太さ (d)	500	500	500	500	500	500
	強度 (g/d)	4.78±0.15	4.11±0.20	4.67±0.18	4.01±0.17	4.72±0.19	4.82±0.16
	伸び率 (%)	22±3	28±4	24±2	30±4	22±3	25±2

比較例 1-1

実施例 1-1 で用いたブロックコポリエステルの添加を省いた他は、実施例 1-1 と同様な方法で行った。紡糸性は時々糸切れを起こし安定に紡糸できなかった。延伸倍率は 5.8 倍であった。得られた糸は、糸太さが 500 d、強度が 2.86±0.4 g/d、伸び率が 25±6% であった。結果を表-3 に示す。

比較例 1-2～1-5

実施例 1-1 で用いたブロックコポリエステルの代わりに他のブロックコポリエステルを用いた他は、実施例 1-1 と同様な方法で行った。紡糸性、延伸倍率、得られた糸の物性を表-3 に示す。

表-3

比較例No.		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
乳酸系樹脂組成物	ポリ乳酸(a1)						
	:種類	製造例 1	製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 2
	:量(kg)	140	140	140	120	140	140
	脂肪族ポリエステル(a2)						
	:種類	製造例 3	製造例 3	製造例 4	製造例 4	製造例 4	製造例 3
	:量(kg)	60	60	60	60	60	60
	脂肪族ブロックコポリエステル(B)						
	:種類	—	5-2	—	5-6	5-7	5-8
	:量(kg)	—	1.0	—	2.0	2.0	1.0
	紡糸性	不良	不良	不良	不良	不良	不良
延伸条件	延伸倍率	5.8	6.2	6.1	6.5	6.3	6.4
	太さ(d)	500	500	500	500	500	500
糸物性	強度(g/d)	2.86±0.4	2.43±0.51	2.75±0.42	2.41±0.45	2.85±0.50	2.90±0.43
	伸び率(%)	25±6	33±6	24±6	32±6	22±3	22±3

実施例 2 (射出成形)

製造例 1 で得られたポリ乳酸 60 重量部、ポリカプロラクトンとして、セルグリーン PH-7 (商品名、ダイセル化学 (株) 社製) 40 重量部に、製造例 5-10 で得られたブロックコポリエステルを 0.5 重量部混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化した。得られたペレットを 80℃/8 時間乾燥した。このペレットを除湿乾燥機を付した射出成形機を用い、シリンダー温度 140～220℃、ダイス温度 170～190℃にて、10～30℃に設定した金型に射出成形し引張及び曲げダンベル片の成形物を得た。得られたダンベル片の曲げ強度は 65 MPa、曲げ弾性率は 2200 MPa、引張強度は 55 MPa、伸び率は 220%であった。

比較例 2 (射出成形)

ブロックコポリエステルを用いなかった他は、実施例 2 と同様な方法で行った結果、得られたダンベル片の曲げ強度は 67 MPa、曲げ弾性率は 2300 MPa、引張強度は 57 MPa、伸び率は 25%であった。

実施例 3 (紡糸成形 (マルチフィラメントの製造))

製造例 2 で得られたポリ乳酸 70 重量部、ポリブチレンサクシネートとして、ビオノーレ 1001 (商品名、昭和高分子 (株) 社製) 40 重量部に、製造例 5-1 で得られたブロックコポリエステル 0.5 重量部を混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化した。得られたペレットを 80℃/8 時間乾燥した。

このペレットを除湿乾燥機を付した乾式紡糸機を用い、孔径 0.2 mm、孔数 20 個を有するダイスにて温度 230℃にて紡糸し半延伸糸を得た。成形中の成形性は、糸切れすることも無く良好に紡糸できた。

- 10 得られた糸を 80~100℃の温度で延伸し、120~140℃の温度で熱固定した。

得られた繊維は、糸径は 5 d、強度 $4.85 \pm 0.17 \text{ g/d}$ であった。

比較例 3 (紡糸成形 (マルチフィラメントの製造))

- 15 ブロックコポリエステルを添加しなかった他は、実施例 3 と同様な方法で行いペレットを得、ダイス温度 230℃にて紡糸した。

成形中の紡糸性は、時々糸切れを発生し、良好には紡糸延伸できなかった。

- 20 得られた繊維は、糸径が 5 d、強度は $3.00 \pm 0.41 \text{ g/d}$ であった。

実施例 4 (紙ラミネーション成形)

- 25 製造例 2 で得られたポリ乳酸 60 重量部、製造例 3 で得られたポリブチレンサクシネート 40 重量部に、実施例 5-1 で得られたブロックコポリエステル 1.0 重量部を混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化し、90℃/8 時間乾燥した。

このペレットを用い、除湿乾燥機を付し、幅 1300 mm、リップ幅 0.8 mm の T ダイが装着された押出し機を用いて 235℃において、混練、熔融し、巻取り速度 120 m/min でクラフト紙 (目付け 75

g/m²) 上へ押出した。

この時の製膜性は、膜切れすること無く、良好であった。

得られた紙ラミ品の樹脂層の厚みは $20 \pm 2 \mu\text{m}$ で、厚薄精度は良好であった。

5 比較例 4 (紙ラミネーション成形)

ブロックコポリエステルを用いない他は、実施例 4 と同様な方法でペレットを得、ダイス温度 235°C にて押出した。この時の製膜性は、時々膜切れを起こし、安定には成形できなかった。得られた紙ラミ品の樹脂相の厚みは $23 \pm 7 \mu\text{m}$ で、厚薄精度はあまり良くなかった。

10 実施例 5 (延伸ブロー成形)

製造例 2 で得られたポリ乳酸 60 重量部、製造例 3 で得られたポリブチレンサクシネート 40 重量部に、実施例 5-1 で得られたブロックコポリエステル 1.0 重量部を混合し、二軸押出し機を用い、 190°C にてペレット化し、 $90^{\circ}\text{C}/8$ 時間乾燥した。このペレットを用い、射出

- 15 延伸ブロー成形機にて、シリンダー温度 $140 \sim 250^{\circ}\text{C}$ で熔融させ、 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ に設定した金型に射出成形しコールドパリソン、重量 40 g を得た。得られたパリソンを 100°C に加熱軟化させ後、ボトル形状を有した金型内へ移動し 1 MPa の圧力エアを吹き込み、縦 3.5 倍、横 3 倍にブロー延伸し、口径 75 mm、高さ 100 mm、内容積 100
- 20 0 ml の円筒形のボトルを得た。壁面の厚みは 0.2 mm、ヘイズは 2.6 % であった。

このブロー容器に、水 800 ml を充填し雰囲気温度 20°C の条件で 1.5 m の高さよりコンクリート床面に 10 回繰り返し落下させた結果、破損することはなかった。

25 比較例 5 (延伸ブロー成形)

ブロックコポリエステルを省いた他は実施例 5 と同様にして行った結果、内容積 1000 ml のボトルを製造した結果、口径 75 mm、高さ 100 mm、内容積 1000 ml の円筒形ボトルを得た。壁面の厚みは

0. 2 mm、ヘイズは20%であった。

このブロー容器に、水800 mlを充填し雰囲気温度20℃の条件で1.5 mの高さよりコンクリート床面に繰り返し落下させた結果、3回目で破損した。

5 実施例6（押出し延伸成形）

製造例1で得られたポリ乳酸60重量部、製造例3で得られたポリブチレンサクシネート40重量部に、実施例5-1で得られたブロックコポリエステル0.5重量部を混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化した。得られたペレットを80℃/8時間乾燥した。この
10 ペレットを用い、除湿乾燥機を付した押出し機で製膜し厚み200 μmのフィルムを得た。このフィルムを温度65～75℃に設定したオープン中にて縦2.5倍、横2.5倍に延伸した。

得られたフィルムは、厚みが30 μm、引張強度が45 MPa、引張弾性率が1200 MPa、伸び率が300%、ヘイズが2.3%、耐折
15 強度が5000回以上であった。

比較例6（押出し延伸成形）

ブロックコポリエステルを省いた他は実施例6と同様にして行った結果、厚み200 μmのフィルムを得た。このフィルムを温度65～70℃に設定したオープン中にて縦2.5倍、横2.5倍に延伸した。

20 得られたフィルムは、厚みが30 μm、引張強度が43 MPa、引張弾性率が1300 MPa、伸び率が20～280%、ヘイズが6.1%、耐折強度が1500～5000回であった。

実施例7（テープヤーン成形）

製造例1で得られたポリ乳酸70重量部、製造例3で得られたポリブチレンサクシネート30重量部に、実施例5-1で得られたブロックコ
25 ポリエステル0.5重量部混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化した。得られたペレットを80℃/8時間乾燥した。このペレットを用い、除湿乾燥機を付したダイス幅1200 m、リップギャッ

- プロ、8mmの90mmの押出し機で150～210℃の温度で製膜し、厚み100μmのフィルムを得た。次にフィルムを6mm幅にスリットし、熱版延伸にて温度65～80℃で5倍延伸した後、100～120℃の熱版にて熱固定した。得られたテープは、幅が3.5mm、厚みが30μm、強度が5.10±0.13g/dであった。

比較例例7（テープヤーン成形）

ブロックコポリエステルを省いた他は実施例7と同様にして行った結果、幅が3.6mm、厚みが35μmのテープを得た。得られたテープは、強度が2.89±0.47g/dであった。

10 実施例8（不織布成形）

- 製造例2で得られたポリ乳酸70重量部、製造例3で得られたポリブチレンサクシネート30重量部に、実施例5-1で得られたブロックコポリエステル0.5重量部混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化した。得られたペレットを80℃/8時間乾燥した。このペレットを210℃で熔融し、孔径0.35mmの紡糸孔を有する紡糸口金を通して熔融紡糸し、紡糸口金面より1300mm下に設置したエアースッカを用いて引き取り、移動する補集面上に堆積させてウェブを形成した。この時の引き取り速度は約3500m/minであった。

- 次に、得られたウェブを温度80～100℃に加熱された金属エンボスロールと同温度に加熱された平滑な金属ロールとの間に通し、熱融着させ、不織布を得た。

得られた不織布の短繊維強度は2.5dで、不織布の目付けは30g/m²であった。この不織布を90℃のオーブン中で60秒間処理し、処理前後の寸法変化から求めた収縮率は5.8%であった。

25 比較例8

ブロックコポリエステルを省いた他は実施例8と同様な方法でペレットを得、210℃で熔融紡糸した。

成形中の紡糸性は、時々糸切れを発生し、引き取り速度が殆く350

0 m/min の条件では良好に紡糸できなかった。

次に、引き取り速度を約 2600 m/min まで落とした結果、糸切れすることなく紡糸できるようになり、短繊維強度が 3.0 d、目付け 30 g/m² の不織布が得られたが、90℃のオープン中で 60 秒間熱
5 処理後の収縮率は 17% と大きかった。

産業上の利用可能性

本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、各組成樹脂が効率よく分散するので、透明性、柔軟性を有する。またそれよりなる成形品は成形性が良好
10 で、特にフィルム、シート、フィラメント等の延伸、配向、結晶化した成形品は、上記物性に加え優れた機械物性と耐熱性を有する成形品であり、そのため、食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用資材、農業用、土木・建築用、水産用の資材、コンポスト資材等の広範囲にお
ける資材として好適に使用し得る。使用した後、廃棄されても産業廃棄
15 物、家庭廃棄物として蓄積することがない。

請 求 の 範 囲

1. ポリ乳酸 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) との混合物 (A) とポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族
5 ブロックコポリエステル (B) との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であつて、該脂肪族ブロックコポリエステル (B) が、以下の (1) ~ (3) のすべての条件を満たすものであることを特徴とする乳酸系樹脂組成物。
- (1) モノマー換算で乳酸成分 20 ~ 80 w t % を含むこと
10 (2) 重量平均分子量が 1000 ~ 60000 未満であること
(3) ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が 500 ~ 55000 であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が 500 ~ 55000 であること
2. 混合物 (A) と脂肪族ブロックコポリエステル (B) の組成比が、
15 混合物 (A) 100 重量部を基準として、脂肪族ブロックコポリエステル (B) が 0.05 ~ 10 重量部である、請求項 1 記載の乳酸系樹脂組成物。
3. 脂肪族ポリエステル (a 2) が、J I S K 6 7 3 2 の試験方法で測定した弾性率が 2500 M P a 以下である請求項 1 又は 2 記載の乳酸
20 系樹脂組成物。
4. ポリ乳酸 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) との混合物 (A) 混合比が、ポリ乳酸 (a 1) 20 ~ 80 重量部に対して、脂肪族ポリエステル (a 2) 80 ~ 20 重量部である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の乳酸系樹脂組成物。
- 25 5. 脂肪族ポリエステル (a 2) がポリブチレンサクシネート及び／又はポリカプロラクトンである請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の乳酸系樹脂組成物。
6. 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載した乳酸系樹脂組成物からなる成

形品。

7. 成形品が、少なくとも一軸方向に1.1～1.5倍延伸してなる請求項6記載の成形品。

8. 成形品が、フィルム又はシートである請求項6又は7記載の成形品。

5 9. 成形品が、テープヤーンである請求項6又は7記載の成形品。

10. 成形品が、モノフィラメント又はマルチフィラメントである請求項6又は7記載の成形品。

11. 成形品が、不織布である請求項6又は7記載の成形品。

10 12. ポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族ブロックコポリエステル(B)を、ポリ乳酸(a1)と脂肪族ポリエステル(a2)との混合物(A)の相溶化剤として使用する方法であって、脂肪族ブロックコポリエステル(B)との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であって、該脂肪族ブロックコポリエステル(B)が、以下の(1)～(3)のすべての条件を満たすものであることを特徴とする前記方法。

(1) モノマー換算で乳酸成分20～80wt%を含むこと

(2) 重量平均分子量が1000～6000未満であること

(3) ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が500～5500であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が500～550

20 00であること

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ C08L67/00, B32B27/36, C08J5/00, C08J5/18, D01F6/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-262474 A (Kanebo, Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), column 1, lines 2 to 13; column 3, lines 29 to 41 (Family: none)	1-8, 10, 12
A		9, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October, 2001 (05.10.01)

Date of mailing of the international search report
23 October, 2001 (23.10.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/06125

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L67/00、B32B27/36、C08J5/00、C08J5/18、D01F6/84

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L67/00-67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 10-262474 A (鐘紡株式会社)、 6. 10月、1998 (06. 10. 98)、第1欄、第2-13 行、第3欄、第29-41行 (ファミリーなし)	1-8、 10、12 9、11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 01

国際調査報告の発送日

23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456